

**CORROSION-RESISTANT CERAMIC MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

**Patent number:** JP2001181042

**Publication date:** 2001-07-03

**Inventor:** HAMADA TOSHIYUKI

**Applicant:** KYOCERA CORP

**Classification:**

**- International:** C04B35/50; H01L21/205; C04B35/50; H01L21/02; (IPC1-7): C04B35/50; H01L21/205

**- european:**

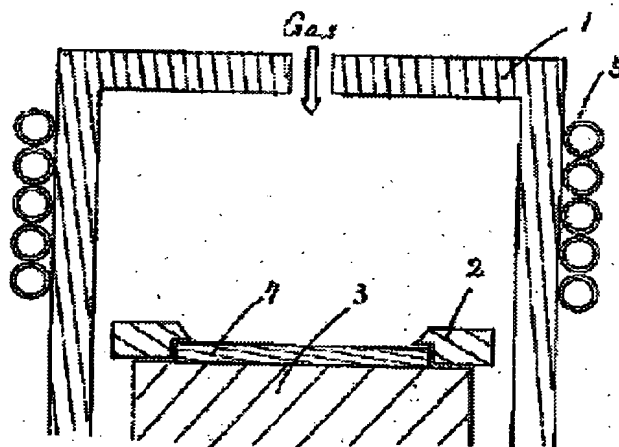
**Application number:** JP19990371690 19991227

**Priority number(s):** JP19990371690 19991227

Report a data error here

**Abstract of JP2001181042**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ceramic member excellent in plasma resistance. **SOLUTION:** This corrosion-resistant ceramic member consists essentially of yttria and is composed by regulating the relative density to  $\geq 95\%$ .



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-181042

(P2001-181042A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>6</sup> (参考)	
C 0 4 B	35/50	C 0 4 B	35/50	5F004
H 0 1 L	21/205	H 0 1 L	21/205	5F045
	21/3065		21/31	C
	21/31		21/302	B

審査請求 未請求 請求項の数3

O L

(全7頁)

(21)出願番号 特願平11-371690

(22)出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72)発明者 濱田 敏幸

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式

会社鹿児島国分工場内

Fターム(参考) 5F004 AA16 BA16 BB21 BB28 BB29

DA00

5F045 BB14 EB03 EB05 EC05 EF11

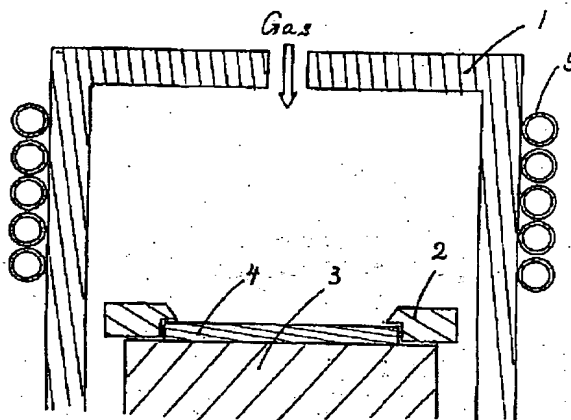
EM09

(54)【発明の名称】耐食性セラミック部材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】耐プラズマ性に優れるセラミック部材を提供する。

【解決手段】イットリウムを主成分とし、相対密度を95%以上として耐食性セラミック部材を構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリア ( $Y_2O_3$ ) を主成分とし、相対密度が95%以上であることを特徴とする耐食性セラミック部材。

【請求項2】 焼結助剤として、Zr、Si、Ce、またはAlの少なくとも1種以上を3~50000重量ppm含有することを特徴とする請求項1に記載の耐食性セラミック部材。

【請求項3】  $Y_2O_3$  を主成分とし、Zr、Si、Ce、Alの少なくとも1種以上を含む原料を所定形状に成形した後、酸素雰囲気中で焼成することを特徴とする耐食性セラミック部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体・液晶製造装置において、内壁材（チャンバー）、マイクロ波導入窓、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等をはじめとする半導体・液晶製造装置（エッチャーやCVD等）の中でも特に腐食性ガス又はそのプラズマに対して高い耐食性を求められる部材に適用できるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体製造におけるドライエッチングプロセスや成膜プロセスなどの各プロセスにおいて、プラズマを利用した技術が盛んに使われている。半導体の製造時におけるプラズマプロセスでは、特にエッチング、クリーニング用として、反応性の高いフッ素系、塩素系等のハロゲン系腐食性ガスが多用されている。これら腐食性ガス及びプラズマに接触する部材には、高い耐食性が要求される。従来より、被処理物以外でこれらの腐食性ガス及びプラズマに接触する部材は、一般に石英ガラスやステンレス、アルミニウム等の耐食性金属が利用されていた。さらには、アルミナ焼結体や窒化アルミニウム焼結体、及びこれらセラミックス焼結体に炭化珪素等のセラミック膜を被覆したものが耐食性が優れるとして使用されていた（特公平5-53872号、特開平3-217016号、特開平8-91932号参照）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来から用いられている石英ガラスやステンレスなどの金属を使用した部材ではプラズマ中の耐食性が不十分で消耗が激しく、特にフッ素系や塩素系プラズマに接すると接触面がエッチングされ、表面性状が変化したり、光透過性が必要とされる石英部材では、表面が次第に白く曇って透光性が低下する等の問題を生じていた。

【0004】 上記問題を解決するために、アルミナ焼結体や窒化アルミニウム焼結体、あるいは、カーボンや炭化珪素焼結体表面に炭化珪素等のセラミック膜を被覆したものが考案されている。しかしながら、石英ガラスや耐食性金属と比較するとハロゲン系腐食性ガスに対する

耐食性は優れるものの、やはりプラズマと接すると腐食が徐々に進行して、セラミック焼結体の表面や結晶粒界からハロゲン化合物が蒸発し消耗していく。これはプラズマで生成されるアルミニウム成分あるいはシリコン成分とハロゲン系ガスとのハロゲン化合物の融点が高いためである。この為、さらに耐食性の高い材料が望まれていた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ハロゲン系腐食性ガス及びそのプラズマに対する耐食性を具備したセラミック焼結体の具体的な構成について検討を重ねた結果、イットリアを主成分とする焼結体が、ハロゲン系腐食性ガス又はそのプラズマと反応してハロゲン化合物を生成したとしても融点が高く安定であることから耐食性に優れることを見出した。

【0006】 また、セラミック焼結体に、多数の気孔がある（相対密度が低い）と腐食を受けやすく、耐食性が大きく低下することを見出した。

【0007】 即ち、本発明は、フッ素系や塩素系等のハロゲン系腐食性ガス及びそのプラズマに曝される耐食性部材を、イットリアを主成分とし、相対密度が95%以上であることを特徴とする。

【0008】 そして、焼結助剤として、Zr、Si、Ce、またはAlの少なくとも1種以上を3~50000重量ppm含有することを特徴とする。

【0009】 さらには、 $Y_2O_3$  を主成分とし、Zr、Si、Ce、Alの少なくとも1種以上を含む原料を所定形状に成形した後、酸素雰囲気中で焼成することを特徴とする。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の耐食性セラミック部材は、ハロゲン系腐食性ガスあるいはそのプラズマに曝される部材であり、ハロゲン系腐食性ガスとしては、 $SF_6$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $ClF_3$ 、 $NF_3$ 、 $C_4F_8$ 、 $HF$ 等のフッ素系ガス、 $Cl_2$ 、 $HCl$ 、 $BCl_3$ 、 $CCl_4$ 等の塩素系ガス、あるいは $Br_2$ 、 $HBr$ 、 $BBr_3$ 等の臭素系ガスなどがある。そして、これらのハロゲン系腐食性ガスが使用される雰囲気下でマイクロ波や高周波が導入されるとこれらのガスがプラズマ化されることになる。

【0011】 また、エッチング効果をより高めるために、ハロゲン系腐食性ガスとともに、Arなどの不活性ガスを導入してプラズマを発生させることもある。

【0012】 本発明は、これらのハロゲン系腐食性ガス又はそのプラズマに曝される部材をイットリアを主成分とするセラミック焼結体としたものである。

【0013】 即ち、セラミック焼結体の主成分であるイットリアは、フッ素系ガスと反応すると主に $YF_3$ を生成し、また、塩素系ガスと反応すると $YCl_3$ を生成するが、イットリアのハロゲン化合物の融点 ( $YF_3$ : 11

52°C、 $\text{YCl}_3$ : 680°C) は、従来の石英ガラスあるいはアルミナ焼結体や窒化アルミニウム焼結体との反応により生成されるハロゲン化物の融点 ( $\text{SiF}_4$ : -90°C、 $\text{SiCl}_4$ : -70°C、 $\text{AlF}_3$ : 1040°C、 $\text{AlCl}_3$ : 178°C) より高いために、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに高温で曝されたとしても安定した耐食性を具備する。

【0014】しかしながら、イットリアは焼結性が非常に低いため、これまでは相対密度95%未満の焼結体しか得られず、気孔が多く存在し、緻密体を得ることはできなかった。このため、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに対する耐食性も著しく低下するものであった。

【0015】そこで、本発明はイットリアを主成分とするセラミック焼結体の相対密度を95%以上にし、緻密体を得たことにより、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに高温で曝されたとしても安定した耐食性を具備するものである。より好ましくは98%以上がよい。一方、前記の相対密度を95%未満にした場合は、気孔率が大幅に増加し、緻密体を得ることはできないため、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに対する耐食性も著しく低下する。

【0016】また、前記の相対密度を95%以上にするには、焼結助剤として、Zr、Si、Ce、またはAlの少なくとも1種以上を3~50000重量ppm含有することが望ましい。これは、50000重量ppmを超えると、焼結助剤の耐食性がイットリア単体より劣ることから、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマによる腐食を受けやすくなり、一方、焼結助剤量を3重量ppm未満にすると、焼成条件を調整しても、セラミック焼結体の相対密度を95%以上にできなく、緻密体は得られないために、セラミック焼結体に気孔が多く存在し、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに対する耐食性も著しく低下するためである。なお、焼結助剤の耐食性はCeが最も優れており、次いでAl及びZrが良く、Siが最も悪いことからCeを用いることが好ましい。

【0017】ここで、焼結助剤は焼結体中に液相をつくり、元素が拡散しやすい状態をつくることにより焼結性を向上させるものである。この焼結助剤として、焼結性向上の効果に優れるもので、半導体の汚染を防止し、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに対する耐食性が優れていることを選定基準として、上記のCe、Al、Zr、Siが優れていることを見いだした。その中でも特にCeが優れていることを見いだした。

【0018】また、上記イットリアおよび焼結助剤以外の成分として、耐食性に優れ、半導体を汚染しにくいものであれば含有してもよいが、その含有量は10000重量ppm以下にすることが望ましい。

【0019】本発明の耐食性セラミック部材を製造する方法としては、先ず、イオン交換水を溶媒として、平均粒径0.3~3 $\mu\text{m}$ 、含有されている焼結助剤として、

Zr、Si、Ce、またはAlの少なくとも1種以上が3~50000重量ppmであるイットリア粉末をボールミルで湿式解砕した後、有機バインダーを添加してスラリーを作製した。

【0020】スラリーの作製に用いる解砕用ボールには、高純度の $\text{ZrO}_2$ ボールが有効である。

【0021】有機バインダーとしては、パラフィンワックス、ワックスエマルジョン(ワックス+乳化剤)、PVA(ポリビニールアルコール)、PEG(ポリエチレングリコール)、PEO(ポリエチレンオキシド)等が有効である。

【0022】ここで、イットリア粉末の平均粒径は、0.3~3 $\mu\text{m}$ が望ましい。

【0023】また、湿式にて解砕、粉碎等を行う場合、溶媒は特に限定しないが、安全面、環境問題上から、例えば、水を利用しても本発明の耐食性セラミック部材には何ら影響しない。

【0024】その後、前記スラリーをスプレードライにて造粒した。次に、造粒したイットリア粉末を用いて、金型プレス成形にて所定形状に成形した。成形方法としては、目的とする部材の形状に合わせた適当な成形方法を選択して構わない。具体的には、金型プレス成形、等方静水圧プレス成形等の乾式成形法、鑄込み成形、押し出し成形、射出成形、テープ成形等の湿式成形法の何れも利用できる。

【0025】そして、このような方法で成形したイットリア成形体を必要に応じ400~600°Cで脱脂して有機バインダーを分解した後、大気雰囲気中または酸素雰囲気中での何れかにて、1500~1750°Cで焼成する。

【0026】ここで、大気雰囲気中よりも酸素雰囲気中で焼成することにより、セラミック焼結体の相対密度を、さらに向上できることを見だし、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマに対する耐食性も向上できた。

【0027】一般に焼結体を高密度にするためには、焼結過程において、気孔内に取り込まれた雰囲気ガスが外部に排除されることが必要である。大気雰囲気焼成の場合、気孔内に取り込まれる雰囲気ガスは空気即ち酸素と窒素ガスであるのに対し、酸素雰囲気焼成では酸素ガスのみである。本発明の焼結体は酸化物セラミックであるため、結晶粒界での元素の拡散速度は、窒素に比べ酸素の方が拡散しやすい。そのため、酸素雰囲気焼成により密度向上が図られるのである。なお、酸素雰囲気中の酸素濃度は50体積%以上が良く、80体積%以上がより望ましい。

【0028】ここで、本発明の耐食性セラミック部材を用いたエッチング装置を図1に示す。図1中、1はチャンバーを、2はクランプリングを、3は下部電極を、4はウェハーを、5は誘導コイルを示す。

【0029】本装置では、チャンバー1の中にハロゲン

系腐食性ガスを注入し、周りに巻かれている誘導コイル5にRF電力を印加して、ガスをプラズマ化する。また、下部電極3にもRF電力を与え、バイアスを発生させ、クランプリング2で固定されたウェハー4に所望のエッチング加工を行う。

【0030】本装置にて、発生したプラズマはチャンバー1や、ウェハー4を固定しているクランプリング2に接触するために、これらの部品は特に腐食を受けやすい。そこでチャンバー1やクランプリング2を、本発明の耐食性セラミック部材で形成することによって、優れた耐食性を示し、また熱衝撃による割れ等も防止することができた。

【0031】本発明は、半導体・液晶装置において、上記チャンバーおよびクランプリング、マイクロ波導入窓、ノズル、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等をはじめとする半導体・液晶製造装置（エッチャーやCVD等）の中でも特に腐食性ガスまたはそのプラズマに対して高い耐食性を求められる部材に適用できるものである。

【0032】

#### 【実施例】実施例1

本発明の耐食性部材として、セラミック焼結体の主成分がイットリアであり、焼成条件を調整して相対密度を変えたもの、Ce、Zrを主体とする焼結助剤総量を変えたもの、大気中または酸素中で焼成したものを準備し、従来の耐食性部材として、純度99.9重量%のアルミナ焼結体（試料No. 1）、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（以降YAGとする。試料No. 2）、石英ガラス（試料No. 3）をそれぞれ用意し、塩素系腐食性ガス下でプラズマに曝した時の耐食性について実

験を行った。

【0033】本実験では、本発明及び従来の耐食性部材を直径30mm×厚み3mmに製作した後、表面にラップ加工を施して鏡面にしたものを試料とし、この試料をRIE（Reactive Ion Etching）装置にセットしてCl<sub>2</sub>ガス雰囲気下でプラズマ中に3時間曝した後、処理前後の重量の減少量から1分間当たりのエッチングレートを算出した。エッチングレートの数値は、99.9重量%のアルミナ焼結体（試料No. 1）のエッチングレートを1としたときの相対比較で示す。

【0034】各試料の特性及びそれぞれの結果は表1に示すとおりである。

【0035】なお、セラミック焼結体の主成分はX線回折で、相対密度は次式で求めた。

【0036】

$(\text{焼結密度} / \text{理論密度}) \times 100 = \text{相対密度} (\%)$

また、焼結助剤総量はICP質量分析で、Zr、Si、Ce、Alの各元素を定量し、その総量を示した。

【0037】この結果、本発明の耐食性部材No. 4、6～21は、Cl<sub>2</sub>腐食性ガスに対して、従来の耐食性部材と比較して優れた耐食性を有していた。

【0038】傾向としては、セラミック焼結体の相対密度が高くなるほど、優れた耐食性を示すことがわかる（試料No. 4、6～8）。なお、試料No. 4、6～8においては、焼結助剤総量を500重量ppm一定（Ce250重量ppm、Zr250重量ppm）とし、焼成条件を調整してセラミック焼結体の相対密度の異なる試料を作製した。一方、焼結助剤総量が3重量ppm未満のもの（試料No. 5）は、焼成条件を調整しても、セラミック焼結体の相対密度を95%以上にすることは出来なかった。

【0039】また、焼結助剤総量は50000重量ppm以下とすることが望ましい。50000重量ppmを超えると（試料No. 18）、焼結助剤の耐食性がイットリア単体より劣ることから、ハロゲン系腐食性ガスやプラズマによる腐食を受けやすくなるからである。一方、焼結助剤は3重量ppm含ませれば（試料No. 9）、セラミック焼結体の相対密度を95%以上にできた。なお、試料No. 9～18においては、セラミック焼結体の相対密度が98.0%になるように焼成条件を調整した。その結果、セラミック焼結体の相対密度が同じであれば、焼結助剤総量が少ないほど、耐食性が優れる傾向が見られる。これは、焼結助剤の耐食性がイットリア単体より劣るからである。

【0040】さらには、酸素雰囲気中で焼成したことにより（試料No. 20～21）、セラミック焼結体の相対密度をさらに向上でき、耐食性も向上できた。焼結体を高密度にするためには、焼結過程において、気孔内に取り込まれた雰囲気ガスが外部に排除されることが必要である。大気雰囲気焼成の場合、気孔内に取り込まれる雰囲気ガスは空気即ち酸素と窒素ガスであるのに対し、酸素雰囲気焼成では酸素ガスのみである。本発明の焼結体は酸化物セラミックであるため、結晶粒界での元素の拡散速度は、窒素に比べ酸素の方が拡散しやすい。そのため、酸素雰囲気焼成における密度向上が図られる。試料No. 21においては、焼結助剤総量が1000重量ppmの時に、酸素雰囲気中で焼成したことにより、セラミック焼結体の相対密度を99.3%まで高くでき、その結果、耐食性に大変優れたものを得た。

【0041】しかし、本発明の範囲外の試料No. 5においては、耐食性が低下している。これは、セラミック焼結体の相対密度が95%未満であり、気孔が増加し、気孔のエッジが腐食を受けやすいために、腐食の進行が加速されるからである。

【0042】

【表1】

試料 No	セラミック 焼結体の 主成分	セラミック 焼結体の 相対密度 (%)	焼結助剤総量 (重量ppm)	焼成 雰囲気	エッチングレート (A/min)
* 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	大気中	1.00
* 2	YAG	—	—	大気中	0.35
* 3	SiO <sub>2</sub>	—	—	大気中	4.60
4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.8	500	大気中	0.17
* 5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.0	0	大気中	0.65
6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.0	500	大気中	0.25
7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96.0	500	大気中	0.21
8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.0	500	大気中	0.19
9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	3	大気中	0.18
10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	20	大気中	0.17
11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	100	大気中	0.17
12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	500	大気中	0.18
13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	1000	大気中	0.18
14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	5000	大気中	0.18
15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	10000	大気中	0.18
16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	25000	大気中	0.20
17	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	50000	大気中	0.25
18	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.0	70000	大気中	0.43
19	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.8	500	大気中	0.17
20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.1	500	酸素中	0.13
21	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.3	1000	酸素中	0.11

\*印は本発明における請求項1の範囲外の試料を示す。

#### 【0043】実施例2

本発明の耐食性部材として、セラミック焼結体の主成分がイットリアであり、焼結助剤（Ce、Zr、Si、Al）の添加量を変えたもので、大気雰囲気中で焼成条件を調整して焼結体の相対密度を98%としたものを用意した。なお、従来の耐食性部材の準備および特性評価

は、実施例1に準じて行った。

【0044】各試料の特性及びそれぞれの結果は表2に示すとおりである。

【0045】この結果、本発明の耐食性部材No. 24～35は、Cl<sub>2</sub>腐食性ガスに対して、従来の耐食性部材と比較して優れた耐食性を有していた。

【0046】傾向としては、焼結助剤総量が少ないほど、耐食性が優れる。これは、焼結助剤の耐食性が劣る

からである。なお、焼結助剤の耐食性はCeが最も優れており、次いでAl及びZrが良く、Siが最も悪いことからCeを用いることが好ましい。

【0047】また、本発明における請求項2の範囲外の試料No. 36～40においては、耐食性が低下し、従来の耐食性部材である純度99.9重量%のアルミナ焼結体（試料No. 22）より優れているものの、YAG（試料No. 23）よりも悪い。これは、耐食性がイットリア単体より劣る焼結助剤の総量が50000重量ppmを超えたからである。焼結助剤の総量は50000重量ppm以下が望ましい。

【0048】

【表2】

試料 No	セラミック 焼結体の 主成分	焼結助剤含有量 (重量ppm)				エッチングレート (Å/min)
		Zr	Si	Ce	Al	
*22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	1.00
*23	YAG	—	—	—	—	0.35
24	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	3	0	0.16
25	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	0	0	0	0.17
26	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	250	0	0	0.17
27	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	250	0.17
28	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	0	250	0	0.18
29	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	250	3	250	0.18
30	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	2000	2000	2000	0.18
31	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12500	12500	12500	12500	0.25
32	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50000	0	0	0	0.26
33	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	50000	0	0	0.28
34	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	50000	0	0.24
35	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	50000	0.26
*36	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70000	0	0	0	0.43
*37	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	70000	0	0	0.51
*38	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	70000	0	0.38
*39	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	70000	0.43
*40	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20000	20000	20000	20000	0.59

\*印は本発明における請求項2の範囲外の試料を示す。

#### 【0049】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の耐食性セラミック部材は、ハロゲン系腐食性ガス又はそのプラズマに曝される耐食性部材を、イットリアを主成分とし、相対密度を95%以上にしたことにより、耐食性を向上させることができる。そして、耐食性部材の相対密度は、焼結助剤として、Zr、Si、Ce、またはAlの少なくとも1種以上を3～50000重量ppm含有することで高くでき、耐食性はより向上する。さらには、耐食性部材を酸素雰囲気中で焼成して得ることで、相対密度を一段と高くできるため、耐食性に大変優れたものが

得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐食性セラミック部材の応用例であるエッチング装置内部の概略図である。

#### 【符号の説明】

1. チャンバー
2. クランプリング
3. 下部電極
4. ウェハー
5. 誘導コイル

【図1】

